

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012842518

WPI Acc No: 2000-014350/200002

XRAM Acc No: C00-003060

Thermoplastic nanocomposite, useful for the production of film, fiber,  
molded articles or coatings

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: GLUECK A; GRUTKE S; QUEISSER J

Number of Countries: 051 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19821477	A1	19991118	DE 1021477	A	19980514	200002 B
WO 9960057	A1	19991125	WO 99EP3004	A	19990504	200003
AU 9941376	A	19991206	AU 9941376	A	19990504	200019
EP 1086173	A1	20010328	EP 99924868	A	19990504	200118
			WO 99EP3004	A	19990504	

Priority Applications (No Type Date): DE 1021477 A 19980514

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19821477 A1 13 C08L-059/00

WO 9960057 A1 G C08K-009/04

Designated States (National): AL AU BG BR BY CA CN CZ GE HU ID IL IN  
JP

KR KZ LT LV MK MX NO NZ PL RO RU SG SI SK TR UA US ZA

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GR IE

IT

LU MC NL PT SE

AU 9941376 A C08K-009/04 Based on patent WO 9960057

EP 1086173 A1 G C08K-009/04 Based on patent WO 9960057

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): DE 19821477 A1

NOVELTY - A thermoplastic nanocomposite (I) contains: (A) 50-  
99.99

wt.% of a carbon monoxide polymer of carbon monoxide and an  
olefinically unsaturated compound; (B) 0.01-50 wt.% of a  
delaminated

layer silicate; (C) 0-40 wt.% of a fibrous filler; (D) 0-30 wt.%  
other

additives; and (E) 0-30 wt.% of an elastomeric rubber polymer.

DETAILED DESCRIPTION - Independent Claims are included for: (i)

A

process for the production of (I) by preparing (A) in the presence  
of

(B); (ii) film, fiber, molded articles or coatings prepared from  
(I).

USE - The nanocomposite (I) is useful for the production of  
film,

fiber, molded articles or coatings (claimed).

ADVANTAGE - The nanocomposite (I) has improved mechanical and  
surface properties.

pp; 13 DwgNo 0/0

Technology Focus:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: (A) is a binary or ternary linear alternating copolymer of carbon monoxide and ethylene, propene, 1-butene, 1-pentene, 1-propene, 1-hexene, 1-octene or styrene. (A), (B) and optionally (C), (D) and (E) are mixed at 160-260 degreesC.

Title Terms: THERMOPLASTIC; USEFUL; PRODUCE; FILM; ARTICLE; COATING  
Derwent Class: A12; A26; F01; G02  
International Patent Class (Main): C08K-009/04; C08L-059/00  
International Patent Class (Additional): C08J-003/20; C08J-005/00; C08J-005/18; C08K-003/34; C08K-007/02; C08L-101/12; D01F-006/50  
File Segment: CPI  
Manual Codes (CPI/A-N): A04-A05; A04-C04A; A04-G01A; A08-M09B; A08-S01; F01-D05; F01-D10; F03-C; G02-A02D  
Polymer Indexing (PS):  
<01>  
\*001\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; G0022-R D01 D51 D53; P1149-R F23 D01; K9449; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011  
\*002\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00326  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; P1149-R F23 D01; K9449 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150 ; P1274  
\*003\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00964  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; P1149-R F23 D01; K9449 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150  
\*004\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00805  
G0055 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D84; P1149-R F23 D01; K9449; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150  
\*005\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R02047  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D85; P1149-R F23 D01; K9449 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150  
\*006\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R02043  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; P1149-R F23 D01; K9449 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150  
\*007\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00936  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88; P1149-R F23 D01; K9449 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150  
\*008\* 018; H0022 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00708  
G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; P1149-R F23 D01; K9449; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1741

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\*009\* 018; H0033 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; G0022-R D01  
 D51  
 D53; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;  
 R00805 G0055 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D84;  
 R02047 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D85;  
 R02043  
 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; R00936 G0044  
 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88; R00708 G0102 G0022  
 D01  
 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; P1149-R F23 D01;  
 K9449  
 ; S9999 S1070-R; S9999 S1434; H0317; H0102 H0011; P1150 ; P1741  
 \*010\* 018; H0033 H0011; R01423 G2335 D00 F20 C- 4A O- 6A; R00326  
 G0044  
 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R00964 G0044 G0033  
 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; R00805 G0055 G0044 G0033  
 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D84; R02047 G0044 G0033 G0022  
 D01  
 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D85; R02043 G0044 G0033 G0022 D01 D02  
 D12  
 D10 D51 D53 D58 D86; R00936 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10  
 D51  
 D53 D58 D88; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51  
 D53  
 D58 D76 D88; P1149-R F23 D01; K9449; S9999 S1070-R; S9999  
 S1434;  
 H0317; H0102 H0011; P1150 ; P1741  
 \*011\* 018; K9745-R  
 \*012\* 018; ND01; ND04; K9449; Q9999 Q7114-R; B9999 B3747-R; B9999  
 B5505-R  
 ; B9999 B3601 B3554; B9999 B3907 B3838 B3747; B9999 B4411 B4400  
 B4240; K9870 K9847 K9790; B9999 B4079 B3930 B3838 B3747; B9999  
 B4148 B4091 B3838 B3747; B9999 B4193 B4091 B3838 B3747; N9999  
 N6439  
 \*013\* 018; D01 D34 D76 D50 D61-R D95 F50 D68 Pd 8B Tr D11 D10 D19 D18  
 F36  
 F35; C999 C293; C999 C102 C000  
 \*014\* 018; F80; R16529 D00 F80 Al 3A Si 4A O- 6A; A999 A793  
 \*015\* 018; A999 A237; S9999 S1070-R  
 \*016\* 018; A999 A293  
 <02>  
 \*001\* 018; A999 A782; A999 A293; H0124-R  
 \*002\* 018; K9745-R  
 Derwent Registry Numbers: 1423-U  
 ?

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 21 477 A 1**

②1 Aktenzeichen: 198 21 477.4  
②2 Anmeldetag: 14. 5. 98  
④3 Offenlegungstag: 18. 11. 99

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 59/00**  
C 08 K 3/34  
C 08 K 7/02  
C 08 J 3/20  
C 08 L 101/12  
C 08 J 5/00  
C 08 J 5/18  
D 01 F 6/50

DE 198 21 477 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Glück, Alexander, Dr., 67251 Freinsheim, DE;  
Grutke, Stefan, Dr., 67434 Neustadt, DE; Queisser,  
Joachim, Dr., 68165 Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Thermoplastische Nanocomposite  
⑤7 Thermoplastische Nanocomposite, enthaltend  
A) 50 bis 99,99 Gew.-% an Kohlenmonoxidcopolymer aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung als Monomereinheiten,  
B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates,  
C) 0 bis 40 Gew.-% an Faserfüllstoffen,  
D) 0 bis 30 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen und  
E) 0 bis 30 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A) bis E) jeweils 100% ergibt.

DE 198 21 477 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Nanocomposite, enthaltend

- 5 A) 50 bis 99,99 Gew.-% an Kohlenmonoxidcopolymer aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung als Monomereinheiten,  
 B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates,  
 C) 0 bis 40 Gew.-% an Faserfüllstoffen,  
 D) 0 bis 30 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen und  
 10 E) 0 bis 30 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A) bis E) jeweils 100% ergibt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung vorgenannter thermoplastischer Nanocomposite, deren Verwendung für die Herstellung von Folien, Fasern, Formkörpern oder Beschichtungen sowie solche

15 Folien, Fasern, Formkörper oder Beschichtungen.

Thermoplastische Nanocomposite auf der Basis von Polyamiden, Polyestern oder Polystyrolen sind bekannt. Diese thermoplastischen Materialien zeichnen sich u. a. durch gute Steifigkeit bei gleichzeitig gutem Zähigkeitsverhalten aus.

Zur Verbesserung der physikochemischen Eigenschaften von Polymeren wurde bereits frühzeitig auf Tonmineralien als Verstärkungsmaterial zurückgegriffen (vgl. H.K.G. Theng in "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier, Amsterdam, 1979). Das Tonmineral wurde zwecks Kompatibilisierung in Gegenwart von Vinylmonomeren radikalisch polymerisiert. Allerdings findet bei dieser Art der Imprägnierung keine wirksame Penetration der Schichtenstruktur des Tonminerals mit dem Polymermaterial statt, weshalb die Anbindung zwischen Polymer und anorganischem Füllmaterial unbefriedigend ist. Zufriedenstellende Resultate wurden nur bei der Polykondensation von Caprolactam in Gegenwart von Tonmineral/Aminolaurylsäure- oder Tonmineral/Aminocapronsäureinterkalaten erzielt (vgl. Fukushima et al., Clay Miner. 1988, 23, S. 27).

Um bei Polyamiden das Steifigkeitsverhalten verbessern zu können, ohne gleichzeitig Einbußen bei der Zähigkeit des erhaltenen Materials hinnehmen zu müssen, setzte E.P. Giannelis (Adv. Mater. 1996, 8, S. 29-35) Phyllosilikate, zum Beispiel Montmorillonit, die mit Alkylammoniumverbindungen vorbehandelt waren, ein. Auf diese Weise gelangt man zu einem verstärkten Polymermaterial mit guter Wärmeformbeständigkeit. Die bei Giannelis beschriebenen Nanocomposite werden erhalten, indem man vorbehandeltes Phyllosilikat mit dem Polymer zusammengibt und oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymers miteinander vermischt. Von Nachteil hierbei ist, daß nur solche Polymermaterialien eingesetzt werden können, die über eine nicht zu hohe Erweichungstemperatur verfügen und zudem bei dieser Temperatur über einen längeren Zeitraum, zumindest jedoch für die Dauer der Verarbeitung stabil sind. Von Nachteil ist weiterhin, daß sich die erhaltenen Produkte in der Regel durch eine schlechte Fließfähigkeit auszeichnen.

Des weiteren werden in der deutschen Patentanmeldung DE-A 38 08 623 mit Schichtsilikaten verstärkte Polyamide beschrieben. Die dort verwendeten schichtförmigen Tonminerale werden mit einer kationenaktiven Spezies als sogenanntem Quellmittel vorbehandelt, um einen Schichtabstand zu erzeugen, der für die wirkungsvolle Einlagerung der Polymerketten geeignet ist. Als Quellmittel dienen organische Verbindungen, die über eine Onium- und eine funktionelle Gruppe, die sich in die Polyamidkette einbauen läßt, verfügen. Als geeignete funktionelle Gruppe findet in der genannten deutschen Patentanmeldung ausschließlich die Carboxygruppe Erwähnung.

Ausgehend von Montmorillonit gelangen Akelah und Moet (J. Mater. Sci., 1996, 31, S. 3389-3396) zu einem mit dem Mineral mittels Pflöpfung verknüpften Polystyrol. Hierzu werden in einer ersten Stufe organische Ammoniumverbindungen, die vorteilhafterweise über eine endständige Doppelbindung verfügen, zum Beispiel Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, mittels Kationentausch in die Schichten des Montmorillonits eingebaut. Anschließend wird Styrol in Gegenwart des vorbehandelten Schichtsilikates radikalisch polymerisiert. Akelah und Moet gehen allerdings nicht darauf ein, ob bzw. inwieweit das von ihnen aufgefundene Verfahren auch auf radikalische Polymerisierungen mit anderen Monomeren als Styrol oder womöglich auch auf andere Polymerisationsmethoden wie die Polymerisationskondensation oder die Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation übertragbar ist. Entsprechende Untersuchungen fanden nicht statt.

Um das mechanische Eigenschaftsprofil von Kohlenmonoxidcopolymeren zum Beispiel im Hinblick auf die Zugfestigkeit zu verbessern, wurde bislang stets auf die Verstärkung mittels keramischer oder Faserfüllstoffe zurückgegriffen. Dazu bedarf es gemäß EP-A 0 474 308 z. B. bei der Glasfaserverstärkung von Kohlenmonoxidcopolymeren vor allem einer geeigneten Schlichte, d. h. eines Übergangs zwischen anorganischem Füll- und organischem Polymermaterial, damit einerseits die gewünschten mechanischen Eigenschaftsverbesserungen erzeugt und andererseits keine Einbußen beim Verarbeitungsverhalten verzeichnet werden. Glasfaserverstärkte Kohlenmonoxidcopolymere, bei denen das verwendete Schlichtematerial nicht auf Faser und Polymer abgestimmt ist, neigen unter den herkömmlichen Verarbeitungsbedingungen zur Vernetzung. Dieses schlägt sich in einer verringerten Schmelzestabilität bzw. einer erhöhten Schmelzeviskosität nieder. In der genannten europäischen Patentanmeldung wurde versucht, dem geschilderten Problem dadurch zu begegnen, daß man eine spezielle Schlichte, nämlich eine Aminosilan/Polyurethanschlichte einsetzte.

Gemäß US 5,114,992 kann mit einer speziellen Isocyanatschlichte die Zugfestigkeit von glasfaserverstärkten Kohlenmonoxidcopolymeren verbessert werden. Die Fasermaterialien werden in den genannten Patentanmeldungen bevorzugt in Mengen nicht kleiner als 10 Gew.-%, bezogen auf das verstärkte Copolymer, eingesetzt. Neben der Qualität der Anbindung begrenzt bei Glasfasern ebenfalls die zur Verfügung stehende Oberfläche die Effizienz der mechanischen Eigenschaftsverbesserung. Obwohl große Mengen an Glasfasermaterial aus mechanischen Gründen wünschenswert sind, verschlechtern sich gerade bei hohen Faseranteilen regelmäßig die Oberflächeneigenschaften der verstärkten Polymerisate (sogenannter Glasfasereffekt).

Im Lichte des vorliegenden Standes der Technik wäre es somit wünschenswert, gezielt verstärkte Kohlenmonoxidcopolymermaterialien herstellen zu können, ohne auf ein auf das jeweilige Blendproblem abgestimmtes Schlichtematerial angewiesen zu sein.



Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, verstärkte Kohlenmonoxidcopolymere zu entwickeln, die nicht auf anorganische Fasermaterialien zurückgehen und die unabhängig vom verwendeten Schlichtematerial – oder ganz ohne dieses – ein gegenüber unverstärkten Kohlenmonoxidcopolymeren verbessertes mechanisches Eigenschaftsprofil und verbesserte Oberflächeneigenschaften zeigen.

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen verstärkten Kohlenmonoxidcopolymeren, vorliegend auch thermoplastische Nanocomposite genannt, gefunden. Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung vorgenannter thermoplastischer Nanocomposite, deren Verwendung für die Herstellung von Folien, Fasern, Formkörpern oder Beschichtungen sowie solche Folien, Fasern, Formkörper oder Beschichtungen gefunden.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 50 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99,0 Gew.-% und insbesondere 65 bis 96 Gew.-% an Kohlenmonoxidcopolymeren.

Unter Kohlenmonoxidcopolymere im Sinne der vorliegenden Erfindung fallen Copolymere aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen. Insbesondere fallen hierunter lineare, streng alternierende Kohlenmonoxidcopolymere aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung. Als olefinisch ungesättigte Verbindungen kommen grundsätzlich alle Monomere dieser Verbindungsklasse in Betracht. Beispielsweise können substituierte und unsubstituierte Alkene ebenso verwendet werden wie Cycloolefine oder ungesättigte aromatische Monomere. Unter den Alkenen sind Monomere mit einer endständigen Doppelbindung bevorzugt. Besonders bevorzugt sind 1-Alkene der Formel  $H_2C=C(H)(R)$  mit R in der Bedeutung von zum Beispiel Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Carboxy oder Heteroaryl. In Frage kommen also neben Ethylen beispielsweise auch  $C_3$ - bis  $C_{16}$ -, insbesondere  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Alkene wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Octen. Bevorzugt sind Ethylen und Propen, besonders bevorzugt ist Ethylen. Selbstverständlich kann Ethylen auch im Gemisch mit zum Beispiel Propen oder 1-Buten eingesetzt werden. Ethylen/Propen-Gemische sind bevorzugt. Weiterhin kann der Rest R  $C_6$ - bis  $C_{14}$ -Aryl-, insbesondere  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, zum Beispiel Phenyl bedeuten. Bevorzugte Arylverbindungen mit olefinischem Rest sind demgemäß beispielsweise Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, bevorzugt Styrol. Des weiteren von Bedeutung als olefinisch ungesättigte Monomerverbindungen sind Vinylhalogenide, z. B. Vinylchlorid, Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylpropionat sowie vinyliche Heterocyklen wie N-Vinylpyrrolidon. Von Interesse sind ferner selbstverständlich auch die Acrylsäure und die Methacrylsäure sowie deren Derivate, darunter insbesondere die Nitrile, die Amide und die  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylester. Unter letztgenannten seien exemplarisch Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat oder Methylmethacrylat genannt.

Unter den Cycloolefinen sind insbesondere  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloolefine zu nennen, also beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen oder Norbornadien.

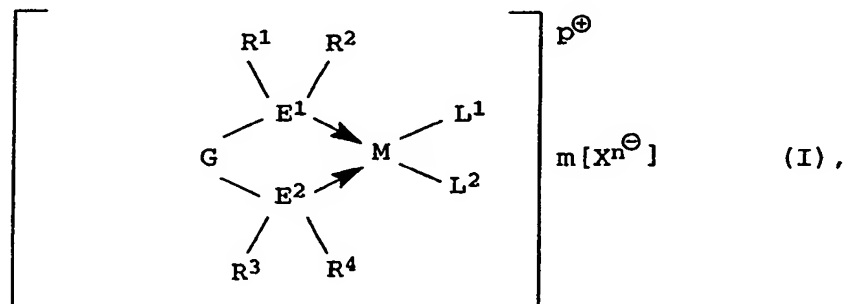
Des weiteren können auch di- oder trisubstituierte Olefine verwendet werden.

Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen unterschiedlicher olefinischer Monomere eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis im allgemeinen nicht kritisch ist.

Die Herstellung der Kohlenmonoxidcopolymere kann sowohl nach radikalischen Verfahren, wie in der US 2,495,286 beschrieben, als auch mittels Übergangsmetallkatalyse erfolgen. Bevorzugt werden Kohlenmonoxidcopolymere übergangsmetallkatalysiert gewonnen, wobei in der Regel lineare, streng alternierend aufgebaute Copolymere aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung anfallen.

Als geeigneter Katalysator für das übergangsmetallkatalysierte Herstellungsverfahren kommt im allgemeinen ein Chelatkomplex, umfassend ein Übergangsmetall der Gruppen IB, IIB oder VIIB des Periodensystems der Elemente, also zum Beispiel Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium, und ein bidentates Ligandensystem, in Frage.

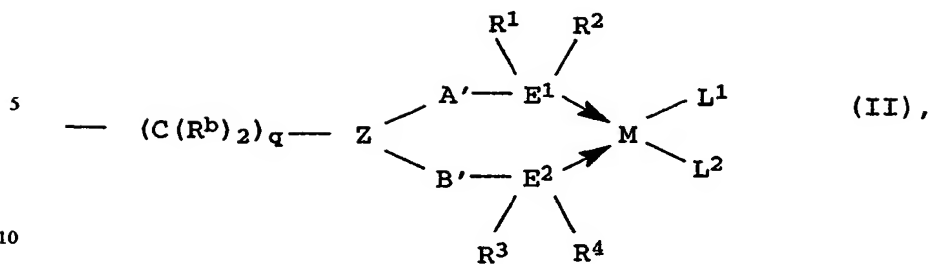
Geeignete Katalysatorsysteme werden zum Beispiel durch mit bidentaten Liganden chelatisierte Metallkomplexe der allgemeinen Formel (I)



dargestellt, in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

G-( $CR^b_2$ )<sub>r</sub> oder -( $CR^b_2$ )<sub>s</sub>-Si( $R^a$ )<sub>2</sub>-( $CR^b_2$ )<sub>r</sub>-, -A'-O-B'- oder -A'-Z( $R^5$ )-B'- mit

$R^5$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 15 C-Atomen im Arylrest, Heteroaryl, langkettige Reste mit 5 bis 30 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, -N( $R^b$ )<sub>2</sub>, Si( $R^c$ )<sub>3</sub> oder einen Rest der allgemeinen Formel II



in der

q eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und die weiteren Substituenten in (II) die gleiche Bedeutung wie in (I) haben,  
 15 A', B'-(CR<sup>b</sup>)<sub>r</sub>- oder -(CR<sup>b</sup>)<sub>s</sub>-Si(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>-(CR<sup>b</sup>)<sub>t</sub>- oder -N(R<sup>b</sup>)-, ein r'-, s- oder t-atomiger Bestandteil eines Ringsystems oder zusammen mit Z ein (r'+1)-, (s+1)- oder (t+1)-atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,

R<sup>a</sup> unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 15 C-Atomen im Arylteil,

R<sup>b</sup> wie R<sup>a</sup> und zusätzlich Wasserstoff und Si(R<sup>c</sup>)<sub>3</sub>,

R<sup>c</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 15 C-Atomen im Arylteil,

r 1, 2, 3 oder 4 und

r' 1 oder 2,

s, t 0, 1 oder 2, wobei 1 ≤ s+t ≤ 3

Z ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente

M ein Metall ausgewählt aus den Gruppen VIIIB, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente,

E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> ein nichtmetallisches Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,

30 R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 15 C-Atomen im Arylrest oder Heteroaryl,

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> formal geladene oder neutrale Liganden,

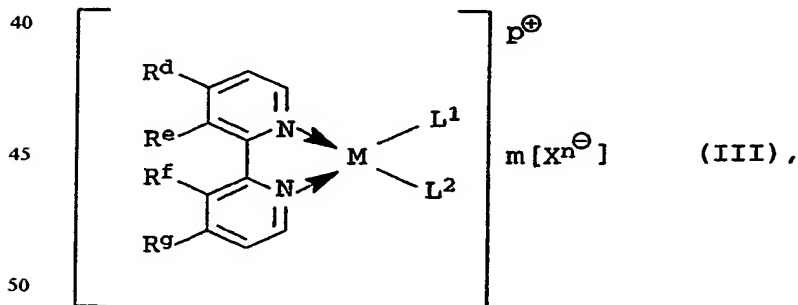
X formal ein- oder mehrwertige Anionen,

35 p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei p = m × n,

oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



worin

R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>,

55 R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder R<sup>e</sup> und R<sup>f</sup> zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung annehmen.

Als Metalle der erfindungsgemäßen Metallkomplexe eignen sich die Metalle der Gruppen VIIIB, IB und IIB des Periodensystems der Elemente, also beispielsweise neben Kupfer, Silber oder Zink, auch Eisen, Cobalt und Nickel sowie die Platinmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin, wobei Palladium ganz besonders bevorzugt ist.

Als Elemente E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> der Chelatliganden kommen die nichtmetallischen Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, also beispielsweise Stickstoff, Phosphor oder Arsen in Betracht. Besonders geeignet sind Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Phosphor. Die Chelatliganden können unterschiedliche Elemente E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> enthalten, so zum Beispiel Stickstoff und Phosphor.

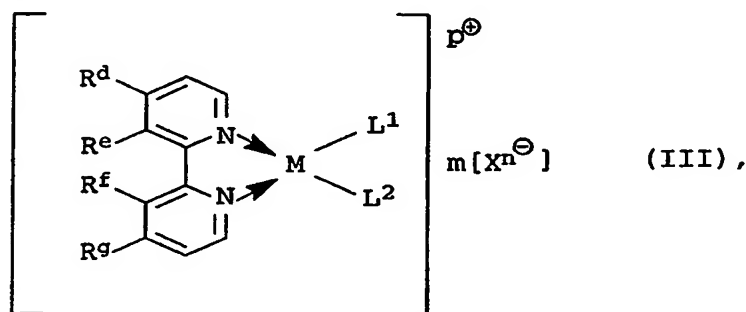
65 Bei der Struktureinheit G im Metallkomplex (I) handelt es sich um eine ein- oder mehratomige verbrückende Struktureinheit. Unter einer verbrückenden Struktureinheit wird grundsätzlich eine Gruppierung verstanden, die die Elemente E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> in (I) miteinander verbindet.

Unter den einatomig verbrückten Struktureinheiten sind solche mit einem verbrückenden Atom aus der Gruppe IVA

des Periodensystems der Elemente wie  $-C(R^b)_2-$  oder  $-Si(R^a)_2-$ , worin  $R^a$  unabhängig voneinander insbesondere für lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, beispielsweise Toly, (Trifluormethyl)phenyl, Dimethylaminophenyl, p-Methoxyphenyl oder partiell oder perhalogeniertes Phenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, und  $R^b$  insbesondere für Wasserstoff und daneben für die vorstehend für  $R^a$  angegebenen Bedeutungen stehen, bevorzugt  $R^a$  stellt insbesondere eine Methylgruppe,  $R^b$  insbesondere Wasserstoff dar.

Unter den mehratomig verbrückten Systemen sind die zwei- und dreiatomig verbrückten Struktureinheiten hervorzuheben, wobei letztere in der Regel bevorzugt eingesetzt werden.

Allgemein sind als Komplexe mit zweiatomig verbrückten Struktureinheiten auch Verbindungen der allgemeinen Formel (III) geeignet



worin

$R^d, R^e,$

$R^f, R^g$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder i-Propyl, oder

$R^e$  und  $R^f$  zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und

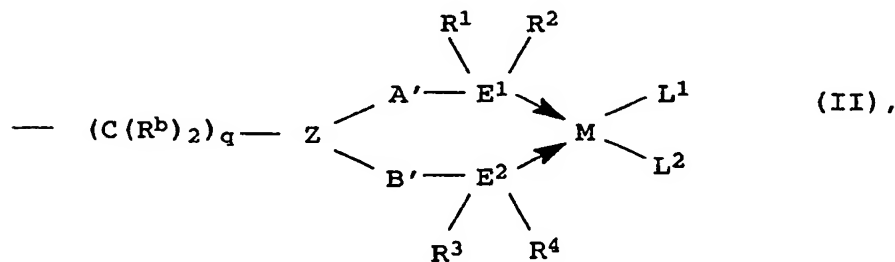
die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene allgemeine und bevorzugte Bedeutung annehmen können.

Aufzweiatomig verbrückte Struktureinheiten gehen zum Beispiel Chelatliganden wie 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin oder 4,4'-Dimethylbipyridin oder deren substituierte Derivate zurück.

Geeignete dreiatomig verbrückte Struktureinheiten basieren im allgemeinen auf einer Kette aus Kohlenstoffatomen, also zum Beispiel Propylen ( $-CH_2CH_2CH_2-$ ), oder auf einer Brückeneinheit mit einem Heteroatom aus der Gruppe IVA, VA oder VIA des Periodensystems der Elemente, wie Silicium, Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff im Kettengerüst.

Bei vollständig aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Brücken können die freien Valenzen durch  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder t-Butyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, wie Phenyl, oder durch funktionelle Gruppen wie Triorganosilyl, Dialkylamino oder Halogen substituiert sein. Geeignete substituierte Propylenbrücken sind zum Beispiel solche mit einer Methyl-, Phenyl- oder Methoxygruppe in 2-Position.

Unter den dreiatomig verbrückten Struktureinheiten mit einem Heteroatom im Kettengerüst werden vorteilhaft Verbindungen eingesetzt, in denen Z Stickstoff bedeutet (siehe oben bei Formel (I)). Der Rest  $R^5$  an Z kann insbesondere bedeuten: Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, beispielsweise Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, wie Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Nitromethyl, 2-Nitroethyl sowie Toly, Mesityl oder 2,4-Difluorphenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, Pyridyl, langkettige Reste mit 12 bis 22 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, wie  $-SO_3-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-CO_2R$ ,  $-CONR_2$ , Halogen, insbesondere F, Cl, Br oder I, Hydroxy,  $-OR$ , Tosyl,  $-NR_2$  oder  $-NR_3^+$ ,  $-NH_2$  (R steht ganz allgemein für einen Aryl- oder Alkylrest oder für Wasserstoff), Dialkylamino, zum Beispiel Dimethyl-, Dibenzyl- oder Diphenylamino, Triorganosilyl, wie Trimethyl-, Triphenyl-, Triethyl- oder t-Butyldiphenylsilyl oder einen Rest der allgemeinen Formel II



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:  
q eine ganze Zahl von 1 bis 20,

$A'$ ,  $B'$   $-(CR^b)_2-$  oder  $-(CR^b)_2-Si(R^a)_2-(CR^b)_2-$  oder  $-N(R^b)-$ , ein  $r'$ -,  $s$ - oder  $t$ -atomiger Bestandteil eines Ringsystems oder zusammen mit  $Z$  ein  $(r'+1)$ -,  $(s+1)$ - oder  $(t+1)$ -atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,

$R^a$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl,  $i$ -Propyl oder  $t$ -Butyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, zum Beispiel Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, wie Toly, Trifluormethylphenyl, Aminophenyl, Hydroxyphenyl, Anisyl oder Mono- oder Dichlorphenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl,  $R^b$  wie  $R^a$  und zusätzlich Wasserstoff und  $Si(R^c)_3$  mit

$R^c$  lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl oder Ethyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl, zum Beispiel Phenyl oder Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, womit z. B. Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder  $t$ -Butyldiphenylsilyl unter die Formel  $Si(R^c)_3$  fallen.

Unter den mit einatomig verbrückten Liganden chelatisierten Metallkomplexen (I) sind beispielsweise jene bevorzugt, in denen  $M$  als zweiwertig positiv geladenes Palladium vorliegt, die Elemente  $E^1$  und  $E^2$  Phosphor und die verbrückende Struktureinheit  $G$  Methylen, Ethylen, 2-Propylen, Dimethylsilylen oder Diphenylsilylen, insbesondere Methylen bedeuten. Vorteilhafterweise weisen die einatomig verbrückten Metallkomplexe Reste  $R^1$  bis  $R^4$  auf, von denen mindestens einer ein nicht-aromatischer Rest ist. Unter den aromatischen Resten sind vor allem Phenyl und Toly hervorzuheben, unter den aliphatischen Resten sind solche mit raumerfüllenden Gruppen, also zum Beispiel  $t$ -Butyl,  $i$ -Propyl,  $s$ -Butyl, Cyclohexyl oder Menthyl.

Besonders bevorzugt sind Metallkomplexe (I), die über eine dreiatomige Verbrückung verfügen. Hierunter fallen zum Beispiel Verbindungen, in denen die Elemente  $E^1$  und  $E^2$  durch eine Propyleneinheit  $(-CH_2CH_2CH_2-)$  verbunden werden.

Beispiele für bevorzugte propylenverbrückte Metallkomplexe sind

(1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetat, 1,3-Bis(di-2-methoxyphenylphosphino)propanpalladium-bis-acetat, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladiumdichlorid, 1,3-Bis(di-2-methoxyphenylphosphino)propanpalladiumdichlorid und (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetonitril)-bis(perchlorat), (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat), (1,3-Bis(di-2-methoxyphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetonitril)-bis(perchlorat), sowie (1,3-Bis(di-2-methoxyphenylphosphino)propan-palladium-bis-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat) sowie die entsprechenden Komplexe, in denen die Bis-acetonitrileinheit durch eine Bis-tetrahydrofuraneinheit ersetzt ist.

Unter den dreiatomig verbrückten Metallkomplexen (I) sind jene mit einer verbrückenden Struktureinheit  $-A'-N(R^5)-B'$  ebenfalls bevorzugt.

Beispiele für diese besonders bevorzugten Metallkomplexe (I) sind

(Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-bis-acetonitril)-bis(perchlorat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-bis-acetonitril)-bis(trifluoracetat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-bis-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-bis-acetonitril)-bis(perchlorat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-bis-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat) sowie (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(perchlorat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(trifluoracetat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(perchlorat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(trifluoracetat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-chlorid-acetonitril)-bis(tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat), (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-chlorid-acetat) sowie die entsprechenden Komplexe, in denen die Acetonitrileinheiten durch Tetrahydrofuraneinheiten ersetzt sind.

Selbstverständlich können die vorgenannten Metallkomplexe (I) ebenfalls in Form der entsprechenden Palladium-bis-acetat- oder Palladiumdichloridverbindungen zum Einsatz kommen, d. h. ohne Neutralliganden wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran. Beispielhaft seien genannt Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin-palladium-bis-acetat oder -palladiumdichlorid sowie Bis(diphenylphosphinomethyl)- $t$ -butylamin-palladium-bis-acetat oder -palladiumdichlorid. Die Palladium(II)acetat-Komplexe (I) werden bevorzugt eingesetzt.

Hinsichtlich der Herstellung der Metallkomplexe der allgemeinen Formel (I) wird hiermit ausdrücklich auf die in der deutschen Patentanmeldung 196 51 685.4 beschriebenen Verfahren verwiesen.

Die Übergangsmetallkatalysatoren können in definierter Form oder als Einzelkomponenten – im Gemisch oder sukzessive – zum Reaktionsgemisch gegeben werden. Sie können ebenfalls in geträgerter Form zum Einsatz kommen, wobei der Katalysator auf dem Träger in definierter Form oder in Form seiner Einzelkomponenten aufgebracht sein kann.

Die übergangsmetallkatalysierten Copolymerisationsverfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxidcopolymeren können sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Als geeignete Reaktionsparameter zur Herstellung von Copolymeren aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen haben sich Drücke von 100 bis 500000 kPa, vorzugsweise 500 bis 350000 kPa und insbesondere 1000 bis 10000 kPa, Temperaturen von  $-50$  bis  $400^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $10$  bis  $250^\circ\text{C}$  und insbesondere  $20$  bis  $150^\circ\text{C}$  als geeignet erwiesen.

Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase in Wirbelschicht oder gerührt, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren und in unter den Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchführen.

Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel für die erfindungsgemäßen Verfahren sind insbesondere solche geeignet, die protisch sind oder die in Anteilen eine protische Komponente enthalten. Beispielsweise kommen niedermolekulare Alkohole wie Methanol, Ethanol,  $i$ -,  $n$ -Propanol oder Wasser in Frage, bevorzugt wird Methanol als Lösungs-/Suspensionsmittel oder als Lösungsmittel-/Suspensionsmittelkomponente verwendet.

Die Polymerisationsreaktionen können auch im praktisch alkohol- oder wasserfreien Polymerisationsmedium durch-

geführt werden. Das bedeutet, daß dem Reaktionsgemisch aus Monomeren, Katalysator und gegebenenfalls inertem Lösungs- oder Suspensionsmittel, außer gegebenenfalls den Liganden  $L^1$  oder  $L^2$ , keine weiteren Alkohol- oder Wasseranteile enthalten.

Geeignete inerte Lösungs- und Suspensionsmittel sind solche, die keine Hydroxylgruppe im Molekül enthalten, also Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie i-Butan oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, 1,1,1-Trichlormethan oder Gemische der genannten Verbindungen.

Ein Verfahren zur Herstellung der Kohlenmonoxidcopolymeren besteht darin, den Katalysator in einem inerten Lösungsmittel vorzulegen und nach Zugabe der Monomeren die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 1000 bis 10000 kPa durchzuführen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst die Monomere vorzulegen und sodann die Copolymerisation durch Zugabe des Katalysators unter den genannten Bedingungen zu starten.

Die beschriebenen Copolymerisationsverfahren können ebenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie Benzochinon oder Naphthochinon und/oder unter Zugabe von Wasserstoff durchgeführt werden.

Mittels Übergangsmetallkatalyse lassen sich beispielsweise binäre linear alternierende Kohlenmonoxid/Ethencopolymeren oder ternäre Kohlenmonoxid/Ethen/Propen- oder Kohlenmonoxid/Ethen/1-Buten-Copolymere herstellen. Die Molekulargewichte der linear alternierenden Copolymere liegen in der Regel im Bereich von 5000 bis 500 000 g/mol.

Unter geeignete Kohlenmonoxidcopolymere sind vorliegend auch auf radikalischem Wege erhaltene Copolymere zu verstehen, wobei auf die bereits bei der übergangsmetallkatalysierten Copolymerisation geschilderten Ausgangsmonomere zurückgriffen werden kann. Die Polymerisation kann entweder über Radikalinitiatoren wie Peroxide, Hydroperoxide oder Sauerstoff oder mit Hilfe energiereicher Strahlung, zum Beispiel  $\gamma$ -Strahlung, gestartet werden. In der Regel sind Temperaturen im Bereich von 120 bis 165°C und Drücke bis etwa 1000 bar erforderlich, um zu geeigneten Kohlenmonoxidcopolymeren zu gelangen. Die radikalische Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen findet sich z. B. in der US 2,495,286 beschrieben.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates (Phyllosilikat).

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die  $SiO_4$ -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet  $(Si_2O_5^{2-})_n$ ). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Als Beispiele für synthetische und natürliche Schichtsilikate (Phyllosilikate) seien Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Talkum, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit und Fluor enthaltende synthetische Mica-Typen genannt.

Unter einem delaminierten Schichtsilikat im Sinne der Erfindung sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen) die Schichtabstände zunächst vergrößert und eine gleichartige Polarität erzielt werden.

Durch anschließende Mischung z. B. durch Konfektionierung des hydrophobierten gequollenen Schichtsilikates mit Kohlenmonoxidcopolymeren erfolgt eine nochmalige Aufweitung der Schichten, welche im Formkörper vorzugsweise zu einem Schichtabstand von mindestens 30 Å, vorzugsweise mindestens 40 Å führt. Alternativ kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen bereits in Gegenwart von hydrophobiertem Schichtsilikat vorgenommen werden.

Geeignet als Hydrophobierungsmittel sind z. B. Oniumionen oder Oniumsalze.

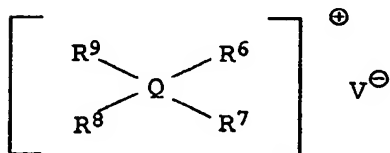
Die Kationen der Schichtsilikate werden durch diese organischen Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen Monomeren oder Polymeren, in welches das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen. Die Menge der austauschbaren Metallionen wird üblicherweise in Milliäquivalenten (meq) pro 100 g Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauschkapazität bezeichnet.

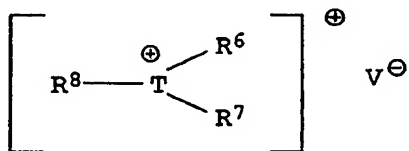
Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 80 bis 130 meq/100 g.

Geeignete organische Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel IV und/oder IV' genannt:



IV



IV'

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen, wobei vorzugsweise mindestens ein Rest  $R^6$  bis  $R^9$  eine endständige unsubstituierte olefinische Doppelbindung aufweist,

Q Phosphor oder Stickstoff,  
T Sauerstoff oder Schwefel,  
V ein Anion.

Geeignete Anionen (V) leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei als Anionen Halogenide wie Chlorid, Bromid, Fluorid oder Iodid sowie Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat und insbesondere Acetat bevorzugt sind.

Als Alkylammoniumionen sind z. B. Laurylammonium-, Myristylammonium-, Palmitylammonium-, Stearylammonium-, Pyridinium-, Octadecylammonium-, Monomethyloctadecylammonium- und Dimethyloctadecylammoniumionen bevorzugt.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Dicosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltriisobutylphosphonium, Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Dimethyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethylphosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargylphosphonium, Triisobutylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethylphosphonium, Triacetyltriscyanethylphosphonium und Bis-trioctylethylendiphosphonium genannt.

Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind u. a. in der WO 93/4118, WO 93/4117, EP-A 398 551 und DE-A 36 32 865 beschrieben.

Als Hydrophobierungsmittel für Kohlenmonoxidcopolymere werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die neben einer Oniumgruppe ebenfalls über eine zur Reaktion bei der Polyketonherstellung befähigte Gruppe verfügen. Dieses sind beispielsweise Alkylammoniumionen mit vinylischer Funktionalität. Bevorzugte Alkylammoniumionen erhält man durch Umsetzung geeigneter Amino-1-alkene, z. B. von  $\omega$ -Amino-1-alkenen, wie  $\omega$ -Amino-1-dodecen,  $\omega$ -Amino-1-undecen oder  $\omega$ -Amino-1-hexen oder von Allylaminen wie Allyl-n-hexylamin mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Methylierungsmitteln wie Methyliodid. Bei der Aminogruppe kann es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln. Die Aminogruppe kann sich sowohl in allylischer Position zur endständigen Doppelbindung als auch in einer entfernteren Position zu dieser, wie etwa im 5-Amino-1-octen, befinden.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendiermittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Es kann vorteilhaft sein, zusammen mit dem wäßrigen Medium einen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Heptan, einzusetzen, da die hydrophobierten Schichtsilikate mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich verträglicher sind als mit Wasser.

Weitere geeignete Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise hydrophober wird und aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausches entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z. B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur (etwa 20°C) und 80°C.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate einen Schichtabstand von 5 bis 100 Å, vorzugsweise von 5 bis 50 Å und insbesondere von 8 bis 40 Å auf. Der Schichtabstand bedeutet üblicherweise den Abstand von der Schichtunterkante der oberen Schicht zur Schichtoberkante der unteren Schicht. Die Länge der Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2000 Å, vorzugsweise bis zu 1500 Å.

Das auf die vorstehende Weise hydrophobierte Schichtsilikat kann anschließend in Suspension oder als Feststoff mit den Monomeren oder Präpolymeren gemischt und die Polymerisation in üblicher Weise, wie vorgehend für die Kohlenmonoxidcopolymerisation beschrieben, durchgeführt werden.

Des weiteren ist es möglich, den Hydrophobierungsschritt nicht getrennt der Kohlenmonoxidcopolymerisation voranzustellen, sondern in einem Reaktionsbehälter gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig mit der Copolymerisation vorzunehmen. Beispielsweise kann man, sobald die Schichtsilikate und das Hydrophobierungsmittel in Suspension, insbesondere in methanolischer Suspension vorliegen, die Kohlenmonoxidcopolymerisation durch Zugabe der Monomeren und des Katalysators unter den bereits beschriebenen Verfahrensbedingungen starten. Geeigneterweise verfügen die eingesetzten Hydrophobierungsmittel über eine zum Einbau in die Copolymerkette befähigte olefinisch ungesättigte Gruppe.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite dadurch erhalten werden, daß man Kohlenmonoxidcopolymere mit delaminiertem Schichtsilikat nach allgemein bekannten Verfahren, z. B. mittels Extrusion, bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 260°C, bevorzugt von 180 bis 250°C konfektioniert.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite neben der Komponente B) auch 0 bis 40, bevorzugt 0,5 bis 30 und insbesondere 2 bis 25 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes enthalten.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern, insbesondere E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Schlichte versehen sein. Geeignete Schichten gehen zum Beispiel zurück auf organische Verbindungen mit einer Silan-, (Poly)Urethan- oder Epoxyfunktionalität. Unter den Silanschichten sind Aminosilanschichten bevorzugt. Es können auch Mischungen aus Silan-, (Poly)Urethan- und/oder Epoxyverbindungen als Schichtmaterial zum Einsatz kommen. Gleichfalls möglich ist, daß geeignete Schichtmaterialien auf polyfunktionelle Verbindungen zurückgehen, also beispielsweise auf Aminosilane mit (Poly)urethan- oder Epoxyfunktionalität. Bevorzugte Silanschichten sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entspre-



chenden Silane, welche als Substituent eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%, bezogen auf C), zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen. Hierunter fallen zum Beispiel Hitze- und Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente. Als Antioxidantien kommen bevorzugt mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmte Phenole, insbesondere solche mit Substituenten in ortho-Position zur OH-Gruppe, in Frage. Diese Antioxidantien werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US 4,360,617) beschrieben. Exemplarisch sei auf 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol und Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoat verwiesen. Weiterhin hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Antioxidantien geringe Anteile an Erdalkalicarbonaten insbesondere Calciumcarbonat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), beizufügen. Ein Anteil im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Kohlenmonoxidcopolymerisat, ist im allgemeinen bereits ausreichend, um die Wirkung der Antioxidantien zu steigern.

Weitere Zusatzstoffe sind Verstärkungsmittel wie Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide. Als Gleitmittel kommen zum Beispiel Polyethylenwachse in Betracht. Ruße oder Titanoxid können beispielsweise als Pigmente verwendet werden. Bei Verwendung von  $\text{TiO}_2$  liegt die mittlere Teilchengröße in der Regel im Bereich von 50 bis 400 nm, insbesondere von 150 bis 240 nm. Technische Verwendung finden Rutile und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden, Oxiden des Zink, oder Siloxanen beschichtet sind. Unter Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Aufl., 1980). Als geeignet seien Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt. Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  und die Oberflächen im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von  $10^2$  bis  $10^3 \text{ ml}/100 \text{ g}$  (ASTM D 2414).

Als Komponente E) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates (oft auch als Elastomer oder Schlagzähmodifizier bezeichnet).

Als Komponente E) können natürliche oder synthetische Kautschuke eingesetzt werden. Neben Naturkautschuk sind als Schlagzähmodifizier z. B. Polybutadien, Polyisopren, Polyisobutylen oder Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasübergangstemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), S. 16-34 (1963), von etwa -100 bis 25°C, vorzugsweise unter 10°C aufweisen. Außerdem können entsprechend hydrierte Produkte eingesetzt werden.

Geeignete kautschukelastische Polymerisate gehen beispielsweise zurück auf Pfropfkautschuke mit einem vernetzten elastomeren Kern, der vorzugsweise von Butadien, Isopren oder Alkylacrylaten abgeleitet ist, und einer Pfropfhülle aus Polystyrol. Geeignet sind weiterhin Copolymere aus Ethen und Acrylaten bzw. Methacrylaten sowie die sogenannten Ethylen-Propylen (EP)- und Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Kautschuke, ferner die mit Styrol gepfropften EP- bzw. EPDM-Kautschuke.

Bevorzugte Schlagzähmodifizier sind Blockcopolymere aus Vinylaromaten und Dienen. Schlagzähmodifizier dieses Typs sind bekannt. In der DE-AS 19 32 234, der DE-AS 20 00 118 sowie der DE-OS 22 55 930 sind unterschiedlich aufgebaute vinylaromatische und Dienblöcke umfassende elastomere Blockcopolymerisate beschrieben. Die Verwendung entsprechender hydrierter Blockcopolymerisate, gegebenenfalls im Gemisch mit der nicht hydrierten Vorstufe als Schlagzähmodifizier, ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 27 50 515, DE-OS 24 34 848, DE-OS 30 38 551, EP-A-0 080 666 und WO 83/01254. Auf die Offenbarung obiger Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Bei den genannten vinylaromatischen Verbindungen handelt es sich in der Regel um Styrol, ( $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinyl- oder Isopropenyl-naphthalin. Styrol ist als Vinylaromat bevorzugt. Besonders geeignete Diene stellen z. B. Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien oder 2,3-Dimethylbutadien dar.

Bevorzugte Schlagzähmodifizier sind weiterhin Blockcopolymere aus Vinylaromaten und Dienen, die sich dadurch auszeichnen, daß anstelle eines reinen Dienkautschuks ein Weichblock aus Dien und Vinylaromaten vorliegt, wobei Dien und Vinylaromaten im Weichblock statistisch verteilt sind. Für weitere Angaben zu dieser Ausführungsform wird hiermit ausdrücklich auf die deutsche Anmeldung DE-A 44 20 952 verwiesen.

Die Übergänge zwischen den Blöcken können sowohl scharf als auch verschmiert sein.

Mischungen aus Blockcopolymeren unterschiedlicher Struktur, z. B. Mischungen aus Zwei- und Dreiblockcopolymeren oder aus hydrierten und unhydrierten Blockcopolymeren, können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete Produkte sind auch im Handel erhältlich, z. B. das Ethylenmethacrylsäurecopolymer "Nucrel® 0910" der Fa. DuPont, das Ethylen-Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer "Lotader® 4720" der Fa. Elf Atochem oder Poly(ethylen-co-propylen-g-maleinsäureanhydrid) der Fa. Exxon Chemical ("Exxelor® VA 1803"). Weiterhin ist eine Vielzahl an geeigneten Blockcopolymeren mit mindestens einem vinylaromatischen und einem elastomeren Block kommerziell erhältlich. Beispielhaft seien die Cariflex®-TR-Typen (Shell), die Kraton®-Typen (Shell), die Finaprene (Fina) und die Europrene®-SOL-TR-Typen (Enichem) genannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 260°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banburymischern und Einschnellenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt sein oder es können auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden, wobei die Komponenten A) bis E) sowohl als Feststoffe als auch in Suspension homogenisiert werden können. Bevorzugt wird die Vermengung der Komponenten A) und B) der erfindungsgemäßen Formmassen in der Weise vorgenommen, daß im Verlauf der Copolymerisierung von Kohlenmonoxid mit olefinisch ungesättigten Verbindungen bereits das Hydrophobierungsmittel sowie delaminiertes oder nicht delaminiertes Schichtsilikat zugegeben oder vorgelegt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine sehr gute Wärmeformbeständigkeit, gemessen bei-

spielsweise über die Formbeständigkeitstemperatur HDT/B nach ISO 75-2, und eine sehr gute Steifigkeit bei gleichzeitig hoher Festigkeit aus. Darüber hinaus ist eine geringere Formschwindung bei Spritzgußteilen aus den erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber denen aus unverstärkten Materialien feststellbar. Insbesondere auch im Vergleich mit glasfaserverstärktem Polyketonmaterial werden ein verbessertes Oberflächenverhalten sowie vergleichbare mechanische Eigenschaften bei wesentlich niedrigerem Füllstoffanteil beobachtet. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposite durch ein sehr gutes Schmelzverhalten, d. h. durch eine sehr gute Fließfähigkeit aus. Ein Schmelzeindex größer 60, gemessen nach ISO 1133, ist im allgemeinen ohne weiteres möglich. Auch Schmelzeindex-Werte größer 70 und auch größer 85 können reproduzierbar erhalten werden. Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien, Formkörpern oder Beschichtungen jeglicher Art, wobei Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich ebenso in Frage kommen wie solche im Automobilsektor.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

### Beispiele

#### I. getrennte Herstellung der Komponenten A) und B)

##### a) Herstellung des Kohlenmonoxidcopolymeren A)

In einem 9,0 l Druckbehälter wurde auf eine Mischung aus Propen (440 g) in Methanol (4 l) ein CO/Ethen (1 : 1) Gasgemisch bis zu einem Gesamtdruck von 70 bar aufgepreßt. Bei einer Temperatur von 90°C wurden unter Rühren 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium(II)acetat (0,025 g) und p-Toluolsulfonsäure (0,14 g) in Methanol (50 ml) zugegeben. Der Gesamtdruck wurde durch Zugabe des CO/Ethen (1 : 1)-Gasgemisches auf 100 bar eingestellt und 7 h bei genannter Temperatur und genanntem Druck gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß entspannt, das Polymerprodukt abfiltriert, mit Methanol und Aceton gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 636 g.

##### b) Herstellung der Komponente B)

In einem Reaktionskessel wurden 1 kg gereinigtes Montmorillonit als 2 gew.-%ige wäßrige Lösung mit einer Ionenaustauschkapazität von 120 meq/100 g mit 2,5 mol Allyl-n-hexylamin sowie 1 l 3-molarer wäßriger HCl bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 30 Min umgesetzt. Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Niederschlag mit Wasser gereinigt und sprühgetrocknet. Der Schichtabstand betrug 29,2 Å (bestimmt durch Röntgenweitwinkelstreuung:  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ).

##### c) Konfektionierung der Komponenten A) und B) zu einem thermoplastischen Nanocomposite

#### Beispiel 1

Die gemäß 1a) und 1b) erhaltenen Komponenten wurden bei einem Gewichtsverhältnis von 93 : 7 über einen Zweiwellenextruder (ZSK 40) bei 240°C zu der erfindungsgemäßen Formmasse verarbeitet.

### II. in situ-Herstellung des thermoplastischen Nanocomposites

#### Beispiel 2

In einem 9,0 l Druckbehälter wurde eine Suspension von Montmorillonit (29 g), Allyl-n-hexylamin (7,1 g) und p-Toluolsulfonsäure (9,3 g) in Methanol (4 l) 6 h bei 75°C intensiv gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Propen (440 g) zugegeben, mit einem 1 : 1 CO/Ethen-Gasgemisch ein Gesamtdruck von 70 bar eingestellt und unter Rühren (500 upm) die Temperatur auf 90°C gebracht. Es wurden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-palladium(II)acetat (0,025 g) und p-Toluolsulfonsäure (0,14 g) in Methanol (50 ml) zugegeben, der Gesamtdruck auf 100 bar eingestellt und die Reaktion für 7 h unter den genannten Bedingungen gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß entspannt, das Polymerprodukt abfiltriert, mit Methanol und Aceton gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 640 g.

### III. Vergleichsbeispiele

#### Beispiel 3

Das nach 1a) hergestellte Kohlenmonoxidcopolymer wurde mit Glasfasern der Fa. PPG (PPG 22517) in einem Gewichtsverhältnis von 70 : 30 auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 40) bei 240°C konfektioniert. Die verwendeten Glasfasern besaßen ein l/d-Verhältnis von 20 bis 23 im Spritzgußteil.

#### Beispiel 4

Das nach 1a) hergestellte Kohlenmonoxidcopolymer wurde mit Talkum (2,4 Moh) in einem Gewichtsverhältnis von 70 : 30 auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 40) bei 240°C konfektioniert.



# DE 198 21 477 A 1

## Beispiel 5

Die Herstellung der verstärkten Formmasse wurde entsprechend der Vorschrift der GB 2217720 vorgenommen. Die verwendeten Glasfasern besaßen ein l/d-Verhältnis von 28 bis 32.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßten Meßergebnisse wurden an Norm-Kleinstäben vorgenommen. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1:

Beispiel	E-Modul <sup>b)</sup> [GPa]	Bruchdehnung <sup>b)</sup> %	Bruchfestig- keit <sup>b)</sup> [MPa]	Schmelze- index 275/5 <sup>c)</sup> [g/10 min]	Schlagzähig- keit <sup>d)</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	HDT/Be <sup>e)</sup> [°C]	Glanz <sup>f)</sup>
1	5,2	2,4	82,4	85,2	35,6	208	sehr gut
2	5,4	2,5	86,6	97,1	37,9	203	sehr gut
3a)	5,0	3,5	91,4	59,4	30,6	207	schlecht
4a)	4,8	4,3	65,2	53,2	31,7	195	gut
5a)	7,0	2,7	128,3	46,4	39,4	210	schlecht

a) Vergleichsbeispiel

b) bestimmt nach ISO 527-2

c) bestimmt nach ISO 1133

d) bestimmt nach ISO 179/1 eU

e) bestimmt nach ISO 75-2

f) bestimmt nach ISO DIN 67 530

1. Thermoplastische Nanocomposite, enthaltend
  - A) 50 bis 99,99 Gew.-% an Kohlenmonoxidcopolymer aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung als Monomereinheiten, 5
  - B) 0,01 bis 50 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates,
  - C) 0 bis 40 Gew.-% an Faserfüllstoffen,
  - D) 0 bis 30 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen und
  - E) 0 bis 30 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A) bis E) jeweils 100% ergibt. 10
2. Thermoplastische Nanocomposite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - A) 55 bis 99,0 Gew.-% an Kohlenmonoxidcopolymer aus Kohlenmonoxid und mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung als Monomereinheiten,
  - B) 0,5 bis 15 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates,
  - C) 0,5 bis 30 Gew.-% an Faserfüllstoffen, 15
  - D) 0 bis 15 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen und
  - E) 0 bis 25 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisates enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten A) bis E) jeweils 100% ergibt.
3. Thermoplastische Nanocomposite nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenmonoxidcopolymere binäre oder ternäre lineare, streng alternierende Copolymere aus Kohlenmonoxid und Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder Styrol eingesetzt werden. 20
4. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Nanocomposite gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung der Komponente A) in Gegenwart von delaminiertem Schichtsilikat B) durchführt.
5. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Nanocomposite gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls C), D) und E) bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 260°C miteinander konfektioniert. 25
6. Verwendung der thermoplastischen Nanocomposite gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 für die Herstellung von Folien, Fasern, Formkörpern oder Beschichtungen.
7. Folien, Fasern, Formkörper oder Beschichtungen, im wesentlichen bestehend aus thermoplastischen Nanocomposites gemäß den Ansprüchen 1 bis 3. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**